

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-229886

(43)Date of publication of application : 11.10.1991

(51)Int.Cl.

C23F 4/00  
H01L 21/302

(21)Application number : 02-023419

(71)Applicant : RES DEV CORP OF JAPAN

(22)Date of filing : 01.02.1990

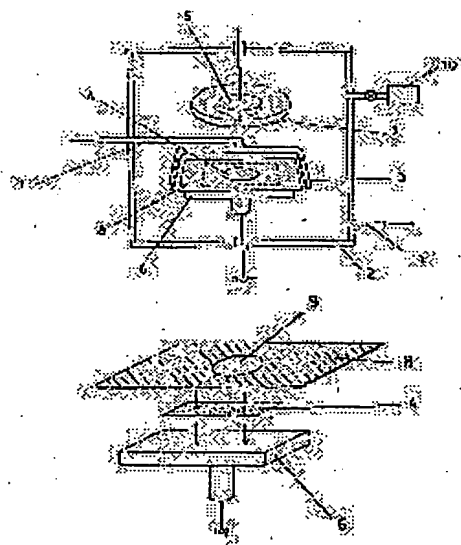
(72)Inventor : OKAZAKI SACHIKO  
KOKOMA MASUHIRO

## (54) ATMOSPHERIC GLOW ETCHING METHOD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To stably etch even a large-area substrate without generating an arc discharge at the time of plasma-etching the substrate surface by introducing a mixture of a rare gas and a reactive gas between the parallel electrodes coated with a solid dielectric and producing atmospheric glow plasma.

CONSTITUTION: The upper and lower electrodes 5 and 6 are arranged in parallel in an atmospheric reaction chamber 2, a solid dielectric 7 is provided on the surface of the upper electrode 5, a resin substrate 4, for example, is placed on the lower electrode 6, and a mask 8 consisting of a solid dielectric and having a hole 9 at its center is arranged on the surface of the substrate 4. A mixture of a rare gas such as He and Ar and a reactive gas such as O<sub>2</sub> is injected from a perforated injection nozzle 3 through a gas inlet 1 onto the surface of the substrate 4 in the vessel 2 to produce atmospheric glow plasma between the electrodes 5 and 6, and the substrate 4 is plasma-etched at atmospheric pressure. Even if the substrate 4 is made of metal, a stable glow discharge is generated, and the large-area substrate 4 is uniformly etched without generating an arc discharge.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平3-229886

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)10月11日

C 23 F 4/00  
H 01 L 21/302F 7179-4K  
B 8122-5F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 大気圧グローブプラズマエッチング方法

⑯ 特 願 平2-23419

⑰ 出 願 平2(1990)2月1日

⑱ 発 明 者 岡 崎 幸 子 東京都杉並区高井戸東2-20-11

⑲ 発 明 者 小 崎 益 弘 埼玉県和光市下新倉843-15

⑳ 出 願 人 新 技 術 事 業 団 東京都千代田区永田町2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁 理 士 西 澤 利 夫

明 細 書

## 1. 発明の名称

大気圧グローブプラズマエッチング方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 一方または双方に固体誘電体を被覆した平行電極間において、希ガスと反応性ガスとの混合ガスを導入して大気圧グローブプラズマを生成させ、基板表面をエッチング処理すること、を特徴とする大気圧グローブプラズマエッチング方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、大気圧グローブプラズマエッチング方法に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、大気圧下で安定なグロー放電プラズマを生じさせ、生成した活性種により表面のエッチングを行う大気圧プラズマ反応方法に関するものである。

(従来技術)

従来より、低圧グロー放電プラズマによる成膜

法や表面改質法が広く知られており、産業的に様々な分野に応用されてきている。この低圧グロー放電プラズマによる表面改質法としては、ハロゲン原子やシリコン原子を含んだ反応性ガスのプラズマ化によって、エッチングやアモルファスシリコンの薄膜形成を行ういわゆるプラズマエッチング法や堆積法が知られている。

このようなプラズマエッチング法や堆積法につ

いては、たとえは真空容器内において、シリコン

ンガス等のフッ素化炭素化合物のプラズマでシリコンや酸化シリコン膜をエッチングするものや、

シランガスまたはこれと酸素やアンモニアガスの

混合ガスをプラズマ面起して、シリコン基板また

はガラス基板上にアモルファスシリコン膜、酸化

シリコン膜あるいは窒化シリコン膜を堆積させる

ものなどがある。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、これらの従来より知られている

低圧グロー放電プラズマによる表面処理方法は、

いずれも真空中での反応となるために、この低圧

条件形成の装置および設備が必要であり、また大面積基板の処理は難しく、しかも製造コストが高価なものとならざるを得ないという欠点があった。

この発明の発明者は、このような欠点を克服するために、希ガスと混合して導入した反応性化合物を大気圧下にプラズマ励起させて、基板表面を処理するプラズマ反応法をすでに提案しており、その実施においては、優れた特性と機能を有する表面を実現している。しかしながら、この方法によっても気体表面の処理には限界があり、特に基板が金属または合金の場合においては、大気圧でアーク放電が発生して処理が困難となる場合があるという問題があった。

この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、すでに提案した反応法をさらに発展させて、基板が金属または合金の場合においても、また大面積基板の場合においても、アーク放電を生ずることなく、反応活性が大きく、しかも大気圧下で安定なプラズマを得ることのできる大気圧グロープラズマエッチング方法を提供すること

とを目的としている。

(課題を解決するための手段)

この発明は、上記の課題を解決するものとして、一方または双方に固体誘電体被覆した平行電極間において、希ガスと反応性ガスとの混合ガスを導入して大気圧グロープラズマを生成させ、基板表面をエッチング処理することを特徴とする大気圧グロープラズマエッチング方法を提供する。

(作用)

この発明の大気圧グロープラズマエッチング方法においては、反応性ガスに希ガスを混合した混合ガスを用い、かつ固体誘電体を電極に配置した誘電体被覆電極を基板に対して対向配置し、電極間でグロープラズマを生成させることによって、大気圧下で安定なグロー放電と基板の表面エッチング処理を可能とする。基板が金属または合金の場合でも、安定なグロー放電が得られ、また大面積板の場合にも、表面処理を確実に行うことができる。

(実施例)

以下、図面に沿って実施例を示し、この発明の大気圧グロープラズマエッチング方法とその装置についてさらに詳しく説明する。

第1図は、この発明の大気圧グロープラズマエッチングに用いることのできる装置の実施例を例示した断面図である。

この例に示したように、この装置では、ガス導入部(1)より希ガスと反応性ガスとの混合ガスを導入し、大気圧に保持したステンレスチャンバ等がなる反応容器(2)内に多孔噴出ノズル(3)より基板(4)表面部に混合ガスを噴出させる。互いに平行配置した2枚の電極(5)(6)の一方の上部電極(5)の表面に固体誘電体(7)を配設し、この電極(5)(6)間において大気圧グロープラズマを生成させる。

また、この例においては、基板(4)として樹脂板を用いることから、下部電極(6)にこの基板(4)をのせ、固体誘電体からなるマスク(8)を基板(4)表面に配置している。

第2図はこの配置関係を示したものである。エッチング部には穴部(9)を設けてもいる。また、上記の装置には、ポンプ(10)やガス排出部(11)を有している。

一般的には、大気圧でのグロー放電は容易には生じない。高電圧を印加するためアーク放電が発生しやすく、このため、基板の表面処理は困難となる。

しかしながら、この発明においては、反応性ガスに希ガスを混合した混合ガスを用い、かつ固体誘電体(7)を電極(5)に配設した誘電体被覆電極を使用することによって、大気圧下で安定なグロー放電と、基板表面のエッチングとを可能としている。基板(4)が金属または合金の場合でも、安定なグロー放電が得られ、また大面積板の場合にも、確実な表面エッチング処理を行うことができる。金属または合金を基板とする場合には、下部電極(6)を固体誘電体で被覆するとさらに有利となる。もちろん、基板(4)がセラミックス、ガラス、ゴム等の場合にも、安定なグロー放

電が得られ、大面積の表面処理を行うことができる。

固体誘電体の材質としては、ガラス、セラミックス、プラスチック等の耐熱性のものを例示することができる。

グロー放電により希ガスと反応性ガスとの混合ガスを励起し、高エネルギーのプラズマを生成させるためには、高周波電源からの高電圧の印加により行う。この際印加する電圧は、基板表面の性状や表面処理時間に応じて適宜なものとすることができる。

電極の材質についても、格別の制限はなく、アルミニウム、ステンレス等の適宜なものとすることができる。

また、大気圧下において、より安定なプラズマを得るためには希ガスと反応性ガスとの混合ガスを均一に拡散供給することが好ましく、このため、この第1図に例示したように噴出ノズル(3)には複数の噴出口を設けることが有効でもある。

もちろん、温度センサ、基板加熱用ヒータ、基

反応に用いるこれらのガスを大気中に放出すると、火災や人体への悪影響等の安全面に問題が生ずる場合がある。これを回避するためには、ガスの無毒化を行うことが必要となる。また、Heなどのガスは高価であるため、回収して再使用することが好ましい。これらの点を考慮して、プラズマ反応系を大気と隔離する反応容器(2)を別の容器で覆うこともできる。この隔離容器に接続したポンプ等の適宜な排気手段により、約0.5 Torr、0.1気圧程度に減圧することができる。なお、このときの放電機構は、大気圧下の放電機構と同様となる。

次に、この発明の実施例を説明する。

#### 実施例1

第1図に示した装置を用い、固体誘電体(7)としてマイカ板を有するアルミニウム平行電極(5)(6)を用い、電極間距離を5mmとして、大気圧グロープラズマを生成させた。基板(4)としてポリイミド(カプトン)を用い、マイカ板をマスク(8)とした。CF<sub>4</sub>中へのO<sub>2</sub>の濃度

板冷却用水冷パイプ等のさらに所要の手段を設けることも適宜になし得る。

使用する希ガスとしては、He、Ne、Ar等の単体または混合物を適宜に用いることができる。アーク放電を防止し、安定なグロー放電を得るためには、質量の軽いHeを用いるのが好ましい。また、希ガスと混合して導入する反応性ガスについては、酸素ガス、および/またはCF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CHF<sub>3</sub>、あるいはSF<sub>6</sub>等のハロゲン化炭化水素や他の官能基を有する、もしくは有しない炭化水素類などの任意のものを用いることができる。また、複数種の反応性ガスを混合して用いることもできる。さらに、使用する反応性ガスによっては、ハロゲン、水素などをさらに混入してもよい。反応性ガスの使用量、割合によってエッチング速度、エッチング後の表面状態を所定のものに制御することが可能となる。希ガスと反応性ガスの混合比についても格別の制限はないが、希ガス濃度を約6.5%以上、特に9.0%以上とすることが好ましい。

を変化させて、プラズマエッチングを行った。尚、CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>の全流量を500cc/minで一定に保持し、Heの流量を2000cc/minとした。また、90KHzの高周波を80Wで印加した。処理時間は60分とした。この時のエッチング速度、中心線平均粗さと混合比との関係を示したものが第3図である。

図中の点線(a)は0.35Torr、13.56MHz、約300Wでの低圧法に従来の例を示している。

従来の低圧法では、CF<sub>4</sub>を約2.0%添加した時にエッチング速度は最大となるが、大気圧グロープラズマ法では0.100%で最大になり、CF<sub>4</sub>添加によってエッチング速度および中心線平均粗さともに減少することが確認された。また、第4図に示したように、O<sub>2</sub>混合比が大きいほど水滴の接触角が小さくなり、CF<sub>4</sub>混合比が大きいと未処理のものより接触角が大きくなることが確認された。

なお、このエッチング中に、アーク放電は発生せず、安定な大気圧下でのグロー放電が生じ、活

性の高いプラズマが得られた。

#### 実施例 2

出力 80 W、He 流量  $2000 \text{ cm}^3 / \text{min}$ 、O<sub>2</sub> 流量  $2.0 \text{ cm}^3 / \text{min}$  の条件で 20 分間実施例 1 と同様にしてエッチングを行った。この時のエッチング量と周波数との関係を示したのが第 5 図である。約 200 KHz で最大のエッチング量が得られることが確認された。

なお、この場合にも、エッチング中に、アーク放電は発生せず、安定な大気圧下でのグロー放電が生じ、活性の高いプラズマが得られた。

#### 実施例 3

出力 80 W、90 KHz、He 流量  $2000 \text{ cm}^3 / \text{min}$  条件下でのプラズマの発光強度を O<sub>2</sub> 流量との相関として評価した。その結果を示したものが第 6 図である。

#### 実施例 4

次の条件

He 流量  $1915 \text{ cm}^3 / \text{min}$

CF<sub>4</sub> 流量  $0 \sim 93.6 \text{ cm}^3 / \text{min}$

C 77.53 %

O 16.59 %

N 5.89 %

もちろん、この発明は、以上の例によって限定されるものではない。反応容器の形状、大きさおよび材質、誘電体被覆電極の構造および構成、希ガスおよび反応性ガスの種類や流量、印加電力の大きさ、また、基板温度、誘電体被覆電極からの基板の配置距離等の細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。

また、反応性ガスや反応生成物の排気と処理および He などの希ガス回収のために減圧する場合にも、そのときの放電機構は大気圧下と同様となる。

(発明の効果)

以上詳しく説明した通り、この発明によって、従来からの低圧グロー放電プラズマ反応法に比べて、真空系の形成のための装置および設備が不要となり、コストの低減を可能とし、しかも大気圧下での表面処理を実現することができる。また、

O<sub>2</sub> 流量  $0 \sim 9.2 \text{ cm}^3 / \text{min}$

3000 Hz、8 mA

2.64 ~ 3.34 K V

において、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムのエッチングを行った。

この時の質量変化と混合比との関係を示したものが第 7 図である。

安定したエッチングが可能であった。

#### 実施例 5

実施例 1 と同様にしてエッチングを行った。

O<sub>2</sub> / CF<sub>4</sub> = 2.5 / 25  $\text{cm}^3 / \text{min}$  とした場合のエッチング後の表面を ESCA により分析したところ、

C 66.72 %

F 5.78 %

O 21.66 %

N 5.84 %

の原子比が得られた。

ポリイミド (カプトン) の未処理のものは、次の原子比からなっていた。

装置の構造および構成が簡単であることから、大面積基板の表面処理も容易となる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、この発明の大気圧グロープラズマエッチング装置の一実施例を例示した断面図である。

第 2 図は、基板配置の関係を例示した斜視図である。

第 3 図は、混合比とエッチング速度等との関係を示した相関図である。

第 4 図は混合比と接触角との相関図である。第 5 図は、エッチング量と周波数との関係を示した相関図である。

第 6 図は、O<sub>2</sub> 流量と発光強度との関係を示した相関図である。

第 7 図は、PET フィルムのエッチング時の質量変化と混合比とを示した相関図である。

1…ガス導入部

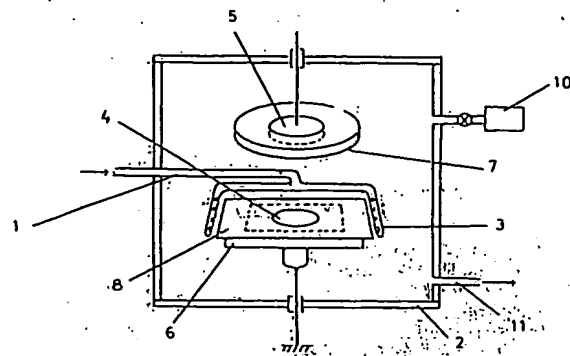
2…反応容器

3…吐出ノズル

4…基板

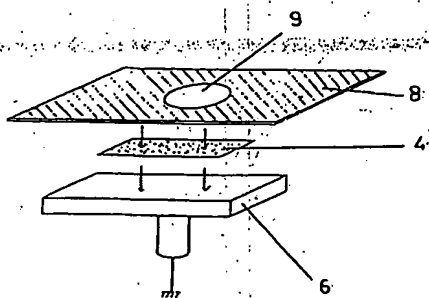
- 5...上部電極
- 6...下部電極
- 7...固体誘電体
- 8...マスク
- 9...穴部
- 10...ポンプ
- 11...ガス排出部

第 1 図

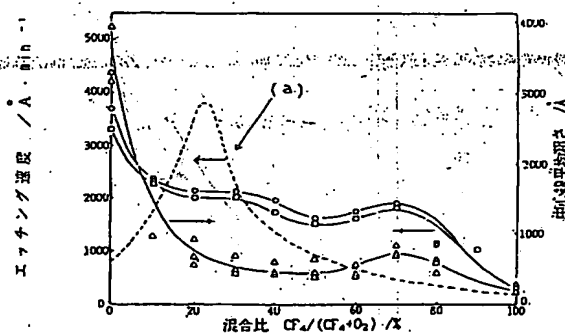


代理人 井理士 西 橋 利 夫

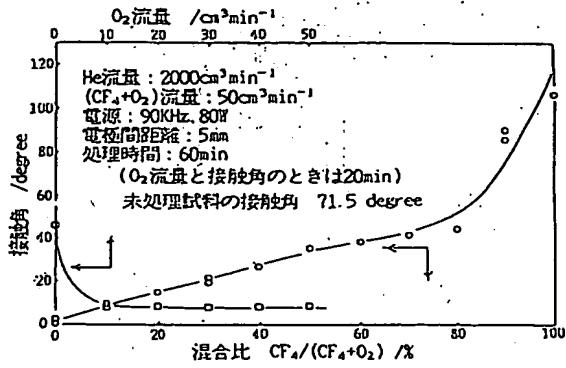
第 2 図



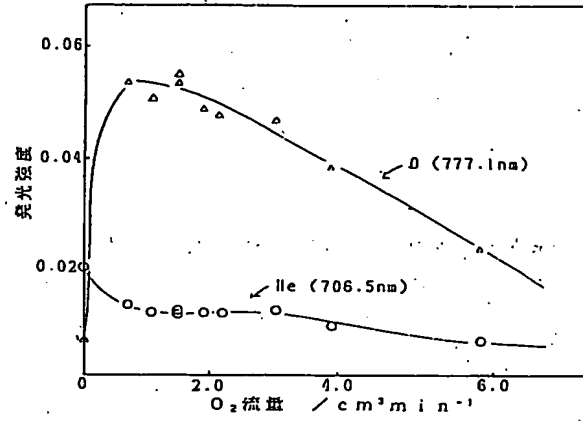
第 3 図



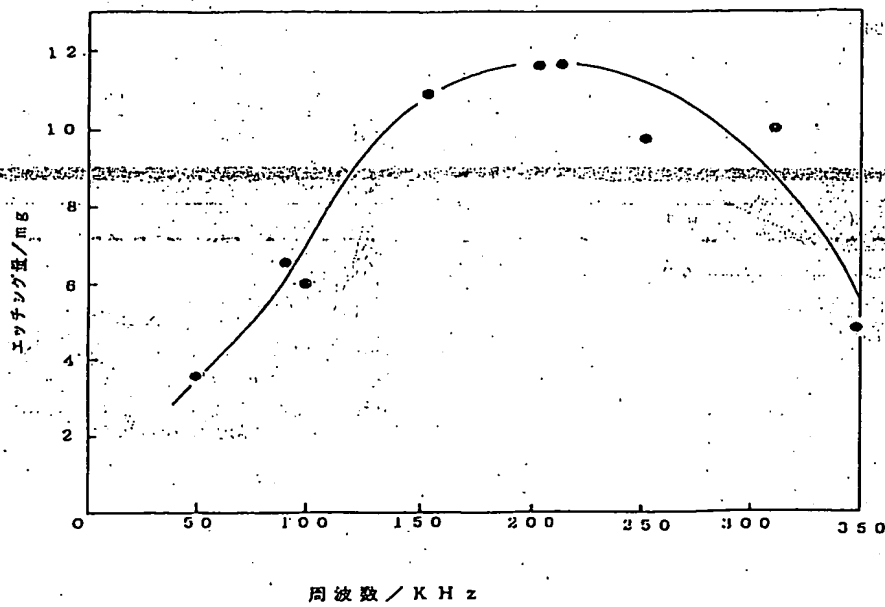
第 4 図



第 6 図



第 5 図





第 7 図

